

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-195489

(P2000-195489A)

(43)公開日 平成12年7月14日 (2000.7.14)

(51)Int.Cl.⁷
H 01 M 2/16
10/30
// C 08 J 9/42

識別記号

F I
H 01 M 2/16
10/30
C 08 J 9/42

テマコード(参考)
P 4 F 0 7 4
Z 5 H 0 2 1
5 H 0 2 8

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全5頁)

(21)出願番号 特願平10-371319

(22)出願日 平成10年12月25日 (1998.12.25)

(71)出願人 000003964
日東電工株式会社
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
(71)出願人 000005821
松下電器産業株式会社
大阪府門真市大字門真1006番地
(71)出願人 000003207
トヨタ自動車株式会社
愛知県豊田市トヨタ町1番地
(74)代理人 100095555
弁理士 池内 寛幸 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電池用セパレータの製造方法

(57)【要約】

【課題】 アルカリ性電解液中での親水性の安定性がよい電池用セパレータを簡便かつ低成本で製造できる製造方法を提供する。

【解決手段】 多孔性シートを、水不溶性スルホン酸基含有分子の溶液または分散液に浸漬させた後、これを乾燥する。前記水不溶性スルホン酸基含有分子としては、スルホン酸基含有イソプレンポリマーやスチレン-ビニルスルホン酸共重合体が好ましく使用できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 多孔性シートを、水不溶性スルホン酸基含有分子の溶液または分散液に接触させた後、これを乾燥する電池用セパレータの製造方法。

【請求項2】 水不溶性スルホン酸基含有分子の溶液または分散液の溶媒が、水、有機溶媒またはこれらの混合液である請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 水不溶性スルホン酸基含有分子が、スルホン酸基含有イソプレンポリマーまたはスチレン-ビニルスルホン酸共重合体の少なくとも一方である請求項1または2記載の製造方法。

【請求項4】 多孔性シートを乾燥させた後、このシートに対し紫外線照射処理およびオゾン処理の少なくとも一方の処理を施す請求項1～3のいずれか一項に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、多孔性シートを用いた電池用セパレータの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、ニッケル水素を代表とするアルカリ二次電池は、電気・電子機器用の小型電池のみならず、電気自動車用の電源として期待されている。電気自動車用に使用される二次電池は、電気・電子機器用途の電池に比べ電池容量、出力、電圧等が格段に大きく、内部短絡や外部短絡等のなんらかの不具合で電池が高温状態になる可能性がある。このため、これに使用される電池用セパレータに対し、高温下での安全性が厳しく要求される。また、最近では、ガソリンエンジンとのハイブリット型電気自動車も提案され現実に市販されるようになっているが、これに使用される電池は、極めて高い出力特性が要求され、これに伴い、その電池用セパレータに対しても高い安全性が要求されている。

【0003】 従来、ニッケル-カドミウム(ニッカド)電池、ニッケル水素電池等に代表されるアルカリ二次電池には、その電池用セパレータとして、ナイロン等の親水性不織布、界面活性剤の含浸処理、グラフト処理、スルホン化処理、プラズマ処理等の親水化処理されたポリオレフィン不織布が用いられている(特開平4-167355号公報)。この他に、ポリオレフィンから形成された電池用セパレータとして、超高分子量ポリエチレン(UHPE)の焼結ブロックを切削して得られるUHPE多孔性シートが提案されている(特開平8-77997号公報等)。

【0004】 前記UHPE多孔性シートは、疎水性であるため、アルカリ電池等の水系電解液電池に使用する場合、予め親水化処理を行う必要がある。その方法としては、界面活性剤の含浸処理、コロナ処理、プラズマ処理、スルホン化処理、親水性モノマーのグラフト重合処理等がある。なお、前記スルホン化処理とは、電池用セ

パレータにスルホン酸基を化学的に導入することである。

【0005】 しかし、前記界面活性剤の含浸処理により親水化した場合、アルカリ電池の電解液である高濃度のKOH溶液中では、その親水性の安定性が悪い。また、その他の方法も、装置が大掛かりになりやすく、工程やその操作も複雑であり、コストの問題もある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 したがって、本発明の目的は、アルカリ性電解液中での親水性の安定性がよい電池用セパレータを簡便かつ低成本で製造できる製造方法を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 前記目的を達成するために、本発明の電池用セパレータの製造方法は、多孔性シートを、水不溶性スルホン酸基含有分子の溶液または分散液に接触させた後、これを乾燥するという方法である。

【0008】 このように、本発明の製造方法によれば、

20 前記溶液または分散液への接触および乾燥という単純な工程により、多孔性シートを簡単に親水化処理でき、しかも親水化処理された多孔性シートは、強いアルカリ性液中であってもその親水性を喪失せず安定である。したがって、本発明の製造方法を、前記UHPE多孔性シートに適用すれば、高温下での安全性に優れた電池用セパレータを簡単に製造することができる。

【0009】 本発明において、水不溶性とは、蒸留水100重量部に対し、1重量部未満の量で溶解することをいう。また、前記溶解の確認は、以下に示す方法により行うことができる。

【0010】 まず、25℃の蒸留水100gに水不溶性スルホン酸基含有分子を1g以上攪拌して分散させる。1時間攪拌した後、ガラス製フィルター(G2)で沪過し、不溶物をろ別する。このフィルターを、100℃の減圧乾燥器で10時間乾燥させた後、残渣を秤量する。この重量と、最初の固体分量との差を溶解量とする。

【0011】 本発明において、前記接触処理は、特に制限されない。例えば、多孔性シートを前記溶液または分散液に浸漬する方法、前記溶液または分散液を多孔性シートに塗布する方法などがある。

【0012】 また、本発明において、前記水不溶性スルホン酸基含有分子のスルホン酸基は、ナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン等の陽イオンと塩を形成している状態であってもよい。

【0013】 前記溶液または分散液の溶媒としては、水、有機溶媒またはこれらの混合液が使用できる。

【0014】 前記有機溶媒としては、例えば、ブチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルエチルケトン、トルエン、シクロヘキサン等があげられる。

50 【0015】 前記水不溶性スルホン酸基含有分子として

は、スルホン酸基含有イソプレンポリマー、スチレン-ビニルスルホン酸共重合体等があげられる。

【0016】本発明の製造方法において、前記溶液または分散液への接触処理後の多孔性シートを乾燥させた後、このシートに対し紫外線照射処理およびオゾン処理の少なくとも一方の処理を施すことが好ましい。これらの処理により、多孔性シートをより早く簡便に親水化することができ、また親水性もさらに向上するからである。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明の製造方法に使用される多孔性シートは、特に制限されないが、用途がアルカリ二次電池用セパレータ、特に電気自動車電池用のアルカリ二次電池用セパレータである場合、前記UHPE多孔性シートが好ましい。

【0018】前記UHPE多孔性シートは、例えば、焼結法によって形成されたUHPEブロックをシート状に切削して得られる（特開平8-77997号公報等参照）。このシートの厚みは、50～300μmの範囲が好ましく、その気孔率は20～90体積%の範囲が好ましい。

【0019】なお、本発明において、超高分子量ポリエチレン（UHPE）とは、粘度法による分子量が50万以上のポリエチレンをいう。

【0020】前記UHPE多孔性シートは、例えば、UHPE粉末を保形具に充填し、UHPEの融点以上に加熱された水蒸気雰囲気中で焼結した後、冷却してブロック状多孔質体を作製し、この多孔質体を所定厚さのシートに切削することにより製造できる。

【0021】例えば、まず、UHPE粉末を保形具に充填し、これを耐圧容器に入れる。前記保形具は、焼結時に粉末が散乱するのを防止すると共に溶融したUHPEを所定の形状に維持するものである。ただし、UHPE粉末を水蒸気で焼結するので、保形具は少なくとも1つの開口部を有する必要がある。したがって、金型の壁面に貫通孔を設けると共に、その内周面（型面）に耐熱性を有する水蒸気透過性フィルム（ポリテトラフルオロエチレン多孔性シート、ガラスクロス等）や金網を設けたものを保形具として用いることができる。

【0022】つぎに、前記容器中の空気を排気した後、加圧されかつUHPEの融点以上に加熱された水蒸気を導入することによりUHPE粉末を焼結しブロック多孔質体を作製する。導入される水蒸気は加圧されているため、保形具に充填されたUHPE粉末間に容易に侵入して速やかに熱を伝達し、UHPEを溶融焼結する。

【0023】得られた多孔質体を旋盤等により所定厚さのシートに切削すれば、UHPE多孔性シートを得ることができる。

【0024】なお、本発明において、多孔性シートは、前記UHPE多孔性シートに限定されず、この他に、U

HPE以外のポリオレフィン樹脂やフッ素樹脂からなる多孔性シート等が使用できる。

【0025】つぎに、多孔性シートを、前記水不溶性スルホン酸基含有分子の溶液または分散液に接触させた後、乾燥させる。

【0026】前記水不溶性スルホン酸基含有分子としては、前述のように、スルホン酸基含有イソプレンポリマー、スチレン-ビニルスルホン酸共重合体等のポリマーが好ましく用いられる。

10 【0027】これらの分子において、スルホン酸基含量は、その構造によって適宜選択されるが、スルホン酸基含有イソプレンポリマーの場合、そのイソプレン骨格の2～10%がスルホン化されていることが好ましい。また、スチレン-ビニルスルホン酸共重合体の場合は、ビニルスルホン酸（a）とスチレン（b）の共重合組成が、a:b=1:20～3:7であることが好ましい。スルホン酸基含有量が少な過ぎると、親水性を充分付与できず、逆に多過ぎると水に溶解しやすくなる。

【0028】前記水不溶性スルホン酸基含有分子の溶液20 中若しくは分散液中の濃度は、その種類や接触処理の条件等により適宜選択されるが、通常、1～20重量%、好ましくは2～20重量%である。また、前記接触は、例えば、浸漬法によって行うことができる。

【0029】前記乾燥は、通常の方法により行うことができ、乾燥機を用いた方法、熱風を吹き付ける方法等が好ましい。

【0030】このようにして多孔性シートを親水化でき、これを電池用セパレータとして用いることができる。

30 【0031】この親水化処理された多孔性シートは、前述のように、紫外線照射処理およびオゾン処理の少なくとも一方の処理を行うことが好ましい。

【0032】前記紫外線照射処理は、通常、メタルハライドランプ、エキシマランプ、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ等の紫外線ランプを用いて実施される。前記オゾン処理は、通常、オゾン発生装置を用いて実施される。

【0033】

【実施例】つぎに、実施例について説明する。なお、以下の実施例において、親水性およびその安定性の評価は、下記に示す方法により行った。

【0034】（親水性）平滑な実験台上にろ紙（アドバンテック社製定性ろ紙No.131、厚み0.25mm）を2枚重ね、試験サンプルを前記ろ紙上に置く。この時、前記試験サンプルとろ紙の間に空隙が生じないように注意する。そして、7.2規定に調整したKOH水溶液0.05mlを正確にピペットで計量し、前記サンプル上に滴下する。滴下したKOH水溶液の水滴が、この試験サンプルに吸収され見えなくなるまでの時間を計測し、これを浸透時間とする。この浸透時間が短いほ

ど、親水性が優れることになる。

【0035】(親水性の安定性) 試験サンプルを80°Cの7.2規定KOH水溶液中に4週間浸漬する。そして、前記浸漬前後の前記試験サンプルの重量を測定し、その変化量を求める。この変化量は、前記水不溶性スルホン酸基含有分子の試験サンプルからの脱落量を意味する。親水性の安定性は、前記水不溶性スルホン酸基含有分子の初期付着量に対する浸漬後の付着量の割合(%)で示す。

【0036】(実施例1) 内径105mmの円筒状金型(上面開口、底面閉塞)の中心に外径40mmの丸棒を固定して保護具とした。

【0037】この保護具内に、分子量450万のUHPE粉末を高さ25cmまで充填した。この保護具を、金属製耐圧容器に入れ、真空ポンプで排気して真空にした後、水蒸気(145°C、4気圧)を導入しながら60分間加熱し焼結処理をした。その後、温度25°Cの室で自然放冷し、保護具から、内径40mm、外径100mm、高さ11cmのヒビ割等のない円筒状焼結体を取り出した。この焼結体を旋盤によって切削し、厚み203μmのUHPE多孔性シートを得た。このシートの気孔率は6.4体積%であった。このシートを、5×5cmの大きさに成形し、これを試験サンプルとした。

【0038】つぎに、イソプレン骨格の10%がスルホン化されているスルホン酸基含有イソプレンポリマーであるポリイソプレンスルホン酸ナトリウム(分子量約20万)を分散させた水分散液(濃度16.5重量%)15.15gに、水14.85gおよびイソプロピルアルコール20gを順次添加して濃度5重量%の含浸溶液を調製した。この含浸溶液中に前記試験サンプルを温度25°Cで10分間浸漬した後、70°Cの乾燥機中で10分間乾燥させた。

【0039】この試験サンプルについて親水性を評価した結果、KOH水溶液の浸透速度は30秒であった。

【0040】また、親水性の安定性を評価した結果、前記ポリイソプレンスルホン酸ナトリウムの浸漬後の付着量は初期付着量の90%であった。

【0041】(実施例2) 実施例1と同様にして、UHPE多孔性シートの試験サンプルを作製した。この試験サンプルに対し低圧水銀ランプ(入力650W)を用い、ランプ下方10cmの距離で3分間の紫外線照射を行った。なお、前記紫外線ランプからは、オゾンも発生しているため、前記試験サンプルには、紫外線照射およびオゾン処理の両方がされたことになる。

【0042】この試験サンプルについて親水性を評価し

た結果、KOH水溶液の浸透速度は5秒であった。

【0043】また、この試験サンプルについて親水性の安定性を評価した結果、ポリイソプレンスルホン酸ナトリウムの浸漬後の付着量は初期付着量の85%であった。

【0044】(実施例3) 実施例1と同様にして、UHPE多孔性シートの試験サンプルを作製した。そして、この試験サンプルに紫外線が直接照射されないようにマスクをして、実施例2と同様にして紫外線照射を行った。したがって、この紫外線照射により、試験サンプルはオゾン処理のみが行われたことになる。

【0045】この試験サンプルについて、親水性を評価した結果、KOH水溶液の浸透速度は12秒であった。

【0046】また、試験サンプルについて、親水性の安定性を評価した結果、ポリイソプレンスルホン酸ナトリウムの浸漬後の付着量は初期付着量の89%であった。

【0047】(実施例4) 実施例1と同様にして、UHPE多孔性シートの試験サンプルを作製した。この試験サンプルを、スチレン-ビニルスルホン酸共重合体(分子量10万、共重合組成:ビニルスルホン酸/スチレン=2/8)を分散させた水分散液(濃度25重量%)10gに水20gおよびブチルアルコール20gを順次添加して、濃度5重量%の含浸溶液を調製した。この含浸溶液中に前記試験サンプルを、温度25°Cで10分間浸漬した後、80°Cの乾燥機中で15分間乾燥させた。

【0048】この試験サンプルについて、親水性を評価したところ、KOH水溶液の浸透速度は30秒であった。

【0049】また、この試験サンプルについて、親水性の安定性を評価したところ、スチレン-ビニルスルホン酸共重合体の浸漬後の付着量は初期付着量の95%であった。

【0050】

【発明の効果】以上のように、本発明の電池用セパレータの製造方法は、多孔性シートを、水不溶性スルホン酸基含有分子の溶液または分散液に接触させた後、これを乾燥するという方法である。このように、本発明の製造方法によれば、簡単かつ少ない工程により、多孔性シートを親水化処理でき、しかも親水化処理された多孔性シートは、強いアルカリ性液中であってもその親水性を喪失せず安定である。したがって、本発明の製造方法を、例えば、前記UHPE多孔性シートに適用すれば、高温下での安全性に優れた電池用セパレータを簡単にしかも低コストで製造することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 大谷 彰
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(72)発明者 浦入 正勝
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(72)発明者 中本 啓次
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(72)発明者 阿部 正男
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(72)発明者 山村 隆
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(72)発明者 森山 順一
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(72)発明者 宇田 敏
静岡県湖西市境宿555番地 パナソニック
イーブイエナジー株式会社内

(72)発明者 森下 展安
静岡県湖西市境宿555番地 パナソニック
イーブイエナジー株式会社内

(72)発明者 生駒 宗久
静岡県湖西市境宿555番地 パナソニック
イーブイエナジー株式会社内

F ターム(参考) 4F074 AA08J AA13J AA17 CA52
CC03Y CC04Y CC12Y CC32Y
CC34Y CC36Y CC47 CE15
CE45 CE84 DA04 DA23 DA49
5H021 BB09 BB12 BB13 BB15 CC00
EE02 EE03 EE15 EE18 EE23
5H028 AA05 BB03 BB05 BB10 EE06
EE08